

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月 9日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-233501

[ST.10/C]:

[JP2002-233501]

出 願 人
Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

RECEIVED

15 AUG 2003

WIFO

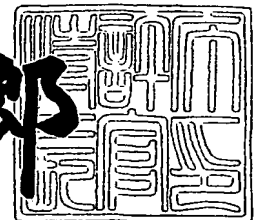
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3051258

【書類名】 特許願

【整理番号】 326-02280

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 51/235
C07C 45/00
C07C 53/00
C07C 47/00
B01J 23/40

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

 【氏名】 碓井 洋子

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

 【氏名】 佐藤 一彦

【特許出願人】

 【識別番号】 301021533

 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

 【代表者】 吉川 弘之

 【電話番号】 0298-61-3280

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルボニル化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶性の脂肪族アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第 8 ～ 1 0 族の金属化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液で反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 2】 非水溶性の脂肪族アルコールが 2 級アルコールであり、カルボニル化合物がケトンである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 非水溶性の脂肪族アルコールが 1 級アルコールであり、カルボニル化合物がアルデヒドまたはカルボン酸である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 周期律表第 8 ～ 1 0 族の金属化合物を含む触媒が 0 価金属触媒であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 何れかに記載の製造方法。

【請求項 5】 0 価金属触媒が、白金／炭素、白金ブラック、ビス（ジベンジリデンアセトン）白金、パラジウム／炭素、ロジウム／炭素、ルテニウム／炭素である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、種々の有機化合物の中間体として有用なカルボニル化合物の製造法に関し、さらに詳しくは、非水溶性のアルコール油性溶液と過酸化水素水溶液の反応によるカルボニル化合物の新規な製造法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

アルコール類を酸化してカルボニル化合物を製造する方法としては、高原子価クロム(Comprehensive Organic Synthesis; 1st ed.; B. M. Trost and I. Fleming, Ed.; Pergamon: Oxford, 1991; Vol. 7, pp 251-289)またはマンガン化合物(M. Hudlicky, Oxidations in Organic Chemistry; ACS Monograph Ser. 186; American Chemical Society: Washington, DC, 1990)、高原子価ヨウ素化合物(J. Org. Chem., 1983, 48, 4155-4156)、ルテニウム触媒存在下でのN-メチ

ルモルホリン N-オキシド(J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, 1625-1627)等を酸化剤として用いる反応が知られている。しかしながらこれらは、毒性の高い副生物の発生、酸化剤の腐食性等の点で環境に与える負荷が大きく、工業的に優れた方法とは言い難い。

【0003】

これに対して、酸素や過酸化水素は、安価で腐食性がなく、反応後の副生物は皆無又は無害な水であるために環境負荷が小さく、工業的に利用するのに優れた酸化剤ということができる。

【0004】

酸素を酸化剤とするアルコール類からカルボニル化合物を製造する方法としては、触媒として8-10族金属担持触媒を用いる方法が知られているが(USP 421 8401明細書)、この方法では225-600℃の高温が必要である。

【0005】

一方、過酸化水素を酸化剤とするアルコール類からカルボニル化合物を製造する方法としては、触媒として8-10族金属担持触媒を用いる方法が報告されている(USP 6232505明細書)が、基質は過酸化水素水溶液と均一相を形成する水溶性の1-メトキシ-2-プロパノールに限定されている。さらに基質を20wt%水溶液に調整して使用しなければならない。

【0006】

同様にチタンシリケート(TS-1)を触媒とした過酸化水素水を用いるアルコール類の酸化反応も知られている(USP 4480135明細書)が、非水溶性のアルコール類の酸化反応においては、過酸化水素水溶液にアルコール油性溶液を溶解させて均一溶液とするために、アセトン等の極性有機溶媒の使用が不可欠とされている。その結果目的生成物であるカルボニル化合物を単離する際に極性有機溶媒の除去手段が必要となり、反応操作や装置が煩雑となる。さらに有機溶媒自身の環境及び人体への影響・毒性も指摘されるに至っている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を克服するためになされたものであ

って、温和な反応条件下で、非水溶性のアルコール油性溶液からカルボニル化合物を高収率で得ることができると共に反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、非水溶性アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液との反応による安全でかつ簡便で効率的なカルボニル化合物の新規製造法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、非水溶性アルコール油性溶液の極性溶媒溶液と過酸化水素水溶液との均一溶液で酸化反応を行う従来の反応方法に代えて、過酸化水素水溶液と非水溶性のアルコール油性溶液との不均一溶液系を用いる反応を選定すると、従来の常識的な技術的知見とは異なり、対応するカルボニル化合物が高収率で安全かつ簡便に製造しうることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明によれば、反応後に目的物であるカルボニル化合物油性溶液が過酸化水素水溶液と容易に分離されうる。

【0009】

即ち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

- (1) 非水溶性の脂肪族アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第8-10族の金属化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。
- (2) 非水溶性の脂肪族アルコールが2級アルコールであり、カルボニル化合物がケトンである上記(1)に記載の製造方法。
- (3) 非水溶性の脂肪族アルコールが1級アルコールであり、カルボニル化合物がアルデヒドまたはカルボン酸である上記(1)に記載の製造方法。
- (4) 周期律表第8-10族の金属化合物を含む触媒が0価金属触媒であることを特徴とする請求項(1)乃至(3)のいずれかに記載の製造方法。
- (5) 0価金属触媒が白金/炭素、白金ブラック、ビス(ジベンジリデンアセトン)白金、パラジウム/炭素、ロジウム/炭素、ルテニウム/炭素である上記(1)乃至(4)のいずれかに記載の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に係る過酸化水素を用いる非水溶性の脂肪族アルコールの酸化反応によるカルボニル化合物の製造方法は、該酸化反応を、周期律表第8-10族の金属化合物を含む触媒の存在下、過酸化水素水溶液とアルコール油性溶液との不均一溶液中で行うことを特徴としている。

【0011】

従来、液液反応においては、原料同士、あるいは原料と酸化剤、反応促進剤などの反応試薬とが相溶性を持たない場合には、反応を円滑に進めるために原料と反応試薬とが相互に溶解する溶媒を用いて、両者の均一な溶液を予め調整し、しかる後反応させるプロセスが選択率、収率などの点で有利であるとされていた。

【0012】

アルコール類と過酸化水素との反応によるカルボニル化合物の合成反応においても、前記したように、この発想が踏襲され、USP 6232505明細書記載の発明においても水溶性アルコールの水溶液と過酸化水素水溶液の均一溶液を、周期律表第8-10族金属触媒の存在下で反応させてカルボニル化合物を製造するプロセスが採られている。また、USP 4480135明細書記載の発明においても、アセトンのような極性溶媒を用い、アルコール油性溶液と過酸化水素との均一溶液を予め調整しておき、この均一溶液をチタンシリケート（TS-1）触媒の存在下で反応させてカルボニル化合物を製造するプロセスが採られている。

【0013】

本発明者らは、かかる酸化反応を更に効率的にかつ環境・人体の保護の観点から、種々様々な研究、実験、理論的な考察を模索した結果、この過酸化水素を酸化剤とする非水溶性の脂肪族アルコールの酸化反応は、従来の技術常識とは異なり、均一溶液系ではなく、非水溶性のアルコール油性溶液と過酸化水素水溶液との不均一溶液系で行った場合には、カルボニル化合物が収率良く生成し、しかも環境負荷の軽減に著しく貢献することを知見した。このような知見は従来の技術常識では到底予期できるものではなく、本発明者の弛まぬ実験研究の積み重ねによっては見いだされた現象である。

【0014】

本発明方法で得られるカルボニル化合物は、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類であるが、これらは基質である脂肪族アルコール類の種類により決まる。すなわち、脂肪族 2 級アルコールが基質の場合には、ケトン類が得られ、脂肪族 1 級アルコール類が基質である場合にはアルデヒド類またはカルボン酸類が得られる。また、分子内に脂肪族 2 級アルコールとオレフィンが共存する場合には、2 級アルコールが選択的に酸化されたケトオレフィン類が得られる。

【0015】

本発明における基質の 2 級アルコール類としては、例えば、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、3-オクテン-2-オール、6-メチル-5-ヘプテン-2-オール、2-ノナノール、3-ノナノール、4-ノナノール、5-ノナノール、2-デカノール、3-デカノール、4-デカノール、5-デカノール、11-ドデセン-2-オール、1-ドデセン-3-オール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、2-tert-ブチルシクロヘキサノール、3-tert-ブチルシクロヘキサノール、4-tert-ブチルシクロヘキサノール、メントール、1,7,7-トリメチルビスシクロ[2,2,1]ヘプタン-2-オール、5-シクロヘキサデセノール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1-フェニルエタノール、1-(2-フルオロフェニル)エタノール、1-(3-フルオロフェニル)エタノール、1-(4-フルオロフェニル)エタノール、1-(4-クロロフェニル)エタノール、1-(4-ブロモフェニル)エタノール、1-(4-メトキシフェニル)エタノール、1-(4-メトキシカルボニルフェニル)エタノール、1-(4-アセチルフェニル)エタノール、1-フェニルプロパノールなどが挙げられる。

【0016】

基質の 1 級アルコール類としては、例えば、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、

2-メチル-1-ヘキサノール、3-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、3-エチル-1-ヘキサノール、4-エチル-1-ヘキサノール、5-エチル-1-ヘキサノール、2、2-ジメチル-1-プロパノール、1、2-エポキシ-10-デカノール、ベンジルアルコール、2-フルオロベンジルアルコール、3-フルオロベンジルアルコール、4-フルオロベンジルアルコール、4-クロロベンジルアルコール、4-ブロモベンジルアルコール、4-メトキシベンジルアルコール、4-メトキシカルボニルベンジルアルコール、4-アセチルベンジルアルコール、4-シアノベンジルアルコール、2-フェニルエタノールなどが挙げられる。

【0017】

本発明においては、上記したように、温和な反応条件下で、非水溶性の脂肪族アルコール類からカルボニル化合物を高収率で得ることができると共に、反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、脂肪族アルコール類と過酸化水素水溶液との反応による安全かつ簡便で効率的なカルボニル化合物の製造方法を提供することをその目的としていることから、脂肪族アルコールの油性溶液としては、脂肪族アルコールそれ自体の油性溶液の他、水と相溶のない炭化水素などの非極性溶媒中に溶解させた脂肪族アルコールの油性溶媒溶液が挙げられるが、前記した環境負荷の軽減や溶媒除去操作の観点からみて、脂肪族アルコールそれ自体の油性溶液を用いることが最も望ましい。

【0018】

過酸化水素の使用量はケトン類を製造する場合、2級アルコール類のヒドロキシ基に対して通常1.0から3モル倍、好ましくは1.0から1.3モル倍の範囲である。アルデヒド類またはカルボン酸類を製造する場合、1級アルコール類のヒドロキシ基に対して1.0から10モル倍、好ましくは1.0から2.6モル倍の範囲である。過酸化水素の濃度は特に制限はなく、市販の30%水溶液で充分であるが、希釈して用いてもよい。

【0019】

周期律表 8-10 族の金属化合物を含む触媒としては、これらの金属の担持金属、金属粉末、金属錯体が使用できるが、いわゆる 0 価金属触媒を用いることが好ましい。このような触媒としては、例えば、白金/炭素、白金/シリカ、白金/アルミナ、白金ブラック、ビス（ジベンジリデンアセトン）白金、ビス（1,5-シクロオクタジエン）白金、パラジウム/炭素、パラジウム/シリカ、パラジウム/アルミナ、パラジウムブラック、トリス（ビスジベンジリデンアセトン）ニパラジウム、ニッケル/炭素、ニッケル/シリカ、ニッケル/アルミナ、ニッケル粉末、ニッケルブラック、ロジウム/炭素、ロジウム/シリカ、ロジウム/アルミナ、ロジウムブラック、コバルト粉末、ルテニウム/炭素、ルテニウム/シリカ、ルテニウム/アルミナ、ルテニウムブラックなどが挙げられるが、白金/炭素、白金ブラック、ビス（ジベンジリデンアセトン）白金、パラジウム/炭素、ロジウム/炭素、ルテニウム/炭素が好ましい。8-10 族の 0 価金属触媒類は単独で使用しても、2 種類以上を混合使用してもよい。その使用量は基質のアルコール類に対して通常 0.0001~10 モル%、好ましくは 0.0005~5 モル%の範囲である。

【0020】

本発明方法の反応条件には、特に制約はないが、通常、反応は 30~120 °C、好ましくは 50~100 °C の範囲で行われる。反応圧力は常圧、加圧、減圧のいずれでも良いが、常圧で行うことが望ましい。

【0021】

本発明の好ましい製造方法においては、非水溶性の脂肪族アルコール油性溶液と触媒を混合した溶液を反応実施温度まで加温し、ついで過酸化水素水溶液を徐々に滴下して攪拌しながら反応させる方法が採られる。

【0022】

本発明方法で得られるカルボニル化合物は、前記したようにケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類である。

ケトン類としては、例えば、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、3-オクテン-2-オン、6-メ

チル-5-ヘプテン-2-オン、2-ノナノン、3-ノナノン、4-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-デカノン、11-ドデセン-2-オン、1-ドデセン-3-オン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、2-tert-ブチルシクロヘキサノン、3-tert-ブチルシクロヘキサノン、4-tert-ブチルシクロヘキサノン、メントン、カンファー、5-シクロヘキサデセノン、1,2-シクロヘキサンジオン、1,4-シクロヘキサンジオン、アセトフェノン、o-フルオロアセトフェノン、m-フルオロアセトフェノン、p-フルオロアセトフェノン、p-クロロアセトフェノン、p-ブロモアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、p-アセチルアセトフェノン、p-シアノアセトフェノン、プロピオフェノンなどが例示される。

【0023】

アルデヒド類としては、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナール、デカナール、2-メチルヘキサナール、3-メチルヘキサナール、4-メチルヘキサナール、5-メチルヘキサナール、2-エチルヘキサナール、3-エチルヘキサナール、4-エチルヘキサナール、5-エチルヘキサナール、tert-ブチルアセトアルデヒド、9,10-エポキシデカナール、ベンズアルデヒド、o-フルオロベンズアルデヒド、m-フルオロベンズアルデヒド、p-フルオロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、p-ブロモベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、p-メトキシカルボニルベンズアルデヒド、p-アセチルベンズアルデヒド、p-シアノベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどが挙げられる。

【0024】

カルボン酸類としては、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸、4-エチルヘキサン酸、5-エチルヘキサン酸、2,2-ジメチルプロ

パン酸、9、10-エポキシデカン酸、安息香酸、*o*-フルオロ安息香酸、*m*-フルオロ安息香酸、*p*-フルオロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*p*-ブロモ安息香酸、*p*-メトキシ安息香酸、*p*-メトキシカルボニル安息香酸、*p*-アセチル安息香酸、*p*-シアノ安息香酸、フェニル酢酸などのカルボン酸類などが挙げられる。

【0025】

かくして生成した目的のカルボニル化合物は、反応終了後に水相から分離して取り出し、再結晶や蒸留、昇華等の通常の方法によって精製することが出来る。

【0026】

触媒の分離は、反応液のろ過、もしくはデカンテーション等のような通常行われる分離操作により容易に達成され、回収触媒は水で洗浄することによりそのまま繰り返し使用することができる。

【0027】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0028】

実施例 1

白金ブラック(19.5 mg, 0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで2時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は100%であった。

【0029】

比較例 1

2-オクタノールと過酸化水素水溶液が均一相をなすように、あらかじめジオキサン(10 mL)を加えた以外は実施例 1 と同じ条件で反応を行った結果、2-オクタノンの収率は37%であった。

【0030】

実施例 2

白金ブラック(1.50 g, 7.7 mmol)と2-オクタノール(100 g, 768 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(104 g, 918 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで20時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。有機相を分液し100 mLの飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄後に蒸留したところ、2-オクタノンが95% (93.9 g, 730 mmol)の収率で得られた。

【0031】

実施例3

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、室温まで冷却した。反応溶液から白金ブラックをろ別し、5 mLの水で5回洗浄した後、2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を加え、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、1回目の反応からは91%、2回目の反応からは90%の収率で2-オクタノンが生成していることがわかった。

【0032】

実施例4

3%白金/炭素(白金0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は91%であった。

【0033】

実施例5

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)と3-オクテン-2-オール(1.5 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで15時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMRを測定したところ、3-オクテン-2-オンの収率は88%であった。

【0034】

実施例 6

白金ブラック (19.5 mg, 0.100 mmol) と 6-メチル-5-ヘプテン-2-オール (1.5 mL, 10 mmol) を混合し、90 °C で 10 分間攪拌した。その混合溶液へ 30% 過酸化水素水溶液 (1.3 mL, 12 mmol) を徐々に滴下し、90 °C で 15 時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMR を測定したところ、6-メチル-5-ヘプテン-2-オンの収率は 55% であった。

【0035】

実施例 7

白金ブラック (19.5 mg, 0.100 mmol) と シクロヘキサノール (1.0 mL, 10 mmol) を混合し、90 °C で 10 分間攪拌した。その混合溶液へ 30% 過酸化水素水溶液 (1.3 mL, 12 mmol) を徐々に滴下し、90 °C で 15 時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLC を測定したところ、シクロヘキサノンの収率は 74% であった。

【0036】

実施例 8

白金ブラック (19.5 mg, 0.100 mmol) と trans-1,2-シクロヘキサンジオール (1.16 g, 10 mmol) を混合し、90 °C で 10 分間攪拌した。その混合溶液へ 30% 過酸化水素水溶液 (2.6 mL, 23 mmol) を徐々に滴下し、90 °C で 20 時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLC を測定したところ、1,2-シクロヘキサンジオンの収率は 51% であった。

【0037】

実施例 9

白金ブラック (19.5 mg, 0.100 mmol) と 1-フェニルエタノール (1.2 mL, 10 mmol) を混合し、90 °C で 10 分間攪拌した。その混合溶液へ 30% 過酸化水素水溶液 (1.3 mL, 12 mmol) を徐々に滴下し、90 °C で 15 時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLC を測定したところ、アセトフェノンの収率は 100% であった。

【0038】

実施例 10

白金ブラック (19.5 mg, 0.100 mmol) と 1-オクタノール (1.6 mL, 10 mmol) を混合し、90 °C で 10 分間攪拌した。その混合溶液へ 30% 過酸化水素水溶液 (1.3 mL,

12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、1-オクタナールが18%、1-オクタン酸が19%の収率で生成していることがわかった。

【0039】

実施例 1 1

白金ブラック(19.5 mg, 0.100 mmol)とベンジルアルコール(1.0 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10時間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで15時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、ベンズアルデヒドの収率は85%であった。安息香酸の収率は0.7%であった。

【0040】

実施例 1 2

ビス(ジベンジリデンアセトン)白金(66.4 mg, 0.100 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10時間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで15時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は37%であった。

【0041】

実施例 1 3

3%パラジウム/炭素(パラジウム0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10時間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は49%であった。

【0042】

実施例 1 4

5%ロジウム/炭素(ロジウム0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで10時間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90 °Cで5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は39%であった。

【0043】

実施例 15

5%ルテニウム／炭素(ルテニウム0.10 mmol)と2-オクタノール(1.6 mL, 10 mmol)を混合し、90℃で10分間攪拌した。その混合溶液へ30%過酸化水素水溶液(1.3 mL, 12 mmol)を徐々に滴下し、90℃で5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。GLCを測定したところ、2-オクタノンの収率は51%であった。

【0044】

【発明の効果】

本発明の製造法によれば、種々の有機化合物の中間体として幅広く用いられる有用なカルボニル化合物を、温和な条件下で、かつ高収率で得ることができる。また、本発明方法は、有機溶媒、酸および塩基を使用しないため、反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作等を不要とすると共に、環境や人体への影響・毒性がきわめて小さく、環境に対する負荷を軽減する効果も有し、安全かつ簡便で効率的にカルボニル化合物を得ることができる。したがって、本発明方法は工業的に多大な効果をもたらす発明といえることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温和な反応条件下で、非水溶性の脂肪族アルコール類からカルボニル化合物を高収率で得ることができると共に反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、非水溶性の脂肪族アルコール類と過酸化水素水溶液との反応による安全かつ簡便で効率的なカルボニル化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 非水溶性脂肪族アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第8-10族金属を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-233501
受付番号	50201193749
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 8月12日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成14年 8月 9日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所